مجله علوم پزشکی رازی دوره ۲۹، شماره ۷، مهر ۱۴۰۱ http://rjms.iums.ac.ir

مقاله پژوهشی

کاربرد مایع یونی دی‌کاتیونی ۱ سیدبروز ستدی نوین، بر پایه‌ی پیرازین و کاربرد آن در سنتز زانتن‌دیون‌ها و ۴،۳–دی‌هیدروپریمیدین–۲(H۱)–اون‌ها

سید عرفان ساداتی سرخی: گروه شیمی آلی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم تحقیقات، تهران، ایران

سید محمد محمودی هاشمی: گروه شیمی آلی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران (* نویسنده مسئول) mhashemi@sharif.edu

چکیده

زمینه و هدف: مایعات یونی، نمک‌های آلی متشکل از کاتیون‌های آلی و آنیون‌های آلی و/یا غیرآلی هستند. در این مطالعه یک مایع نوین اسید برونستدی یونی و دی‌کاتیونی برپایه‌ی پیرازین تهیه و بوسیله‌ی طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه، آنالیزهای رزونانس مغناطیسی هسته‌ای، طیف سنجی جرمی، ثقل سنجی گرمایی و آنالیزثقل سنجی تفاضلی گرمایی و همچنین تابع اسیدیته‌ی هامت، تعیین ویژگی شده است.

روش کار: تمامی واکنشگرها و حلال ها به فرم تجاری در دسترس بودند و بدون هیچ‌گونه خالص‌سازی اضافه مورد استفاده قرار گرفتند. آنالیزهای رزونانس مغناطیسی هسته ای توسط طیف سنج در ۵۰۰ و ۱۲۵ مگاهرتز اندازه‌گیری شدند. جابجایی های شیمیایی بر حسب قسمت در میلیون (δ) و نسبت به استاندارد داخلی تترامتیل سیلان گزارش شدند. تحلیل گرمایی بر روی یک تحلیگر گرمایی ثقلی ثبت شد. مطالعات طیف سنجی جرمی توسط با آشکار ساز محور سه‌گانه انجام گردید. طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه نیز توسط دستگاه با صفحات پتاسیم برمید گرفته شد. نقاط ذوب در لوله‌های موئین باز اندازه‌گیری شد.

یافته‌ها: مشخص شد که مایع بدست آمده، کاتالیست مؤثر با قابلیت استفاده‌ی مجدد جهت سنتز زانتن‌دیون‌ها و ۴،۳–دی هیدروپریمیدین–۲(H۱)–اون ها در شرایط بدون حلال می‌باشد.

نتیجه‌گیری: امتیازات فرآیند توسعه داده شده شامل نوآوری در زمینه‌ی مایع یونی، تهیه آسان مایع یونی، قابلیت استفاده‌ی مجدد از کاتالیست، بازدهی بالا، زمان واکنش کوتاه و عدم حضور حلال‌های آلی سمی است.

تعارض منافع: گزارش نشده است.

منبع حمایت‌کننده: حامی مالی ندارد.

کلیدواژه‌ها

مایع یونی دی‌کاتیونی،

پیرازین،

زانتن دیون‌ها،

۴،۳–دی هیدرو پر یمید ین–۲(H۱)–اون‌ها

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۵/۱۰

تاریخ چاپ: ۱۴۰۱/۰۷/۰۹

شیوه استناد به این مقاله:

Sadati Sorkhi SE, Mahmoodi Hashemi M. Introduction of a Novel Dicationic Brönsted Acidic Ionic liquid Based on Pyrazine and its Application in the Synthesis of Xanthenediones and 3, 4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones Under Solvent-free Conditions. Razi J Med Sci. 2022;29(7):117-124.

*انتشار این مقاله به‌صورت دسترسی آزاد مطابق با CC BY-NC-SA 3.0 صورت گرفته است.

[Downloaded from rjms.iums.ac.ir on 2026-11-20]

Razi Journal of Medical Sciences. 2022;29(7):117-124. http://rjms.iums.ac.ir

Original Article

Introduction of a Novel Dicationic Brönsted Acidic Ionic liquid Based on Pyrazine and its Application in the Synthesis of Xanthenediones and 3, 4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones Under Solvent-free Conditions

Seyed Erfan Sadati Sorkhi: Department of Chemistry, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
Mohammad Mahmoodi Hashemi: Department of Organic Chemistry, Faculty of Science, Sharif University of Technology, Tehran, Iran (* Corresponding author) mhashemi@sharif.edu

Abstract

Background & Aims: Ionic liquids are organic salts composed of organic cations and organic and / or inorganic anions that have many remarkable properties and properties, such as wide liquid state range, low vapor pressure, easy recovery process, high ionic conductivity, wide electrochemical window and design capability. Structural engineering with appropriate modification to represent cations or anions .Recently, many researchers have focused on the development of a new branch of ionic fluids called dichotomous ionic fluids (DILs); These fluids usually consist of two cationic groups that are connected to each other by a rigid or flexible spacer and are connected to two counter anions. Compared to mono-cationic ionic liquids, multi-cations have higher melting point, viscosity, surface tension and thermal stability, have a wider liquid range and more stable physical and chemical properties. Therefore, these liquids have a wide range of applications; Including solar cells, fuel cells, batteries, lubricants, reaction media, separation technology, material preparation, catalytic reactions and most recently, improving the normal isomerization rate of pentane and electrolytes for photo-harvesting. Structures containing xanthine are known for their wide range of biological and pharmacological activities, such as antibacterial, anti-inflammatory, and anti-viral activities. In addition, xanthine ions are present as structural units in a large number of natural products.

Methods: In this paper, for the first time, the catalyzed synthesis of xanthenedione and 4,3-dihydropyrimidine-2 (1H) - they are under Solvent-free conditions have been reported by the Brunsted ionic acid liquid .Ionic liquids are organic salts composed of organic cations and organic and / or inorganic anions that have many remarkable properties and properties, such as wide liquid state range, low vapor pressure, easy recovery process, high ionic conductivity, wide electrochemical window and design capability. Structural engineering with appropriate modification to represent cations or anions All reagents and solvents were commercially available and used without further purification. 1H NMR and 13C NMR in DMSO-d6 were recorded on a Bruker Avance Ultrashield spectrometer at 500 and 125 MHz, respectively. Chemical shifts were reported in parts per millions (δ), relative to the internal standard of tetramethylsilane (TMS). Thermal analysis (TG–DTA) of the DIL was recorded on a STA-1500 Rheometric Scientific TGA. Mass spectrometry (MS) studies were performed using 5957C VL MSD with a triple-axis detector, Agilent Technologies (ion source: electron impact (IE) 70 eV, ion source temperature: 230 °C, analyzer: Quadrupole). FTIR spectrum was taken on a FTIR PerkinElmer Spectrum Version 10.51 with KBr plates. Melting points were recorded on a Mettler Toledo Type FP62 in open capillary. Generally To a mixture of aromatic aldehyde (1 mmol) and 5, 5-dimethyl-1, 3 cyclohexanedione (2 mmol), 25 mol% of {[SO3H–Pyrazine–SO3H]Cl2} (0.25 mmol) was added and the reaction mixture was heated at 100 °C with stirring. After completion of the reaction monitored by thin-layer chromatography (TLC), the reaction mixture was allowed to cool at room temperature. Water (10 mL) was added and filtered to separate the catalyst. Then, the obtained solid product was filtered and then recrystallized from ethanol to afford the pure product. The products were identified by IR, 1H NMR and physical data (M.P.) with those reported in the literature. Also To a mixture of aromatic aldehyde (1 mmol), ethyl acetoacetate (1 mmol) and urea (2 mmol), 25 mol% of {[SO3H–Pyrazine–SO3H]Cl2} (0.25 mmol) was added and the reaction mixture was heated at 120 °C with stirring. After completion of the reaction evident from thin-layer chromatography (TLC), the reaction mixture was allowed to cool at room temperature. Water (10 mL) was added and the obtained solid product was filtered and then recrystallized from ethanol. The products were identified by IR, 1H NMR and physical data (M.P.) with those reported in the literature. The spectra data for some selected compounds are presented in the following.

Results: To achieve the appropriate reaction conditions, the reaction of 4-chlorobenzaldehyde and 5,5 dimethyl-1,3-cyclohexanedione catalyzed by {[SO3H–Pyrazine–SO3H]Cl2} was chosen as model reaction, and the reaction was carried out under different sets of conditions with respect to solvents,

Keywords
Dicationic ionic liquid,
Pyrazine,
Xanthenediones,
3,4-Dihydropyrimidin-2(1H)-ones,
Solvent-free

Received: 01/08/2022
Published: 01/10/2022

[Downloaded from rjms.iums.ac.ir on 2026-11-20]

amounts of catalyst and temperatures. Initially, the model reaction was investigated in different solvents. The solvents did not improve the yield of the reaction in the presence of the catalyst. Therefore, we carried out the model reaction under solvent-free conditions. The result indicates that the yield of the reaction under solvent-free conditions was higher and the reaction time was shorter in comparison with solvent conditions. To optimize the reaction temperature, the model reaction was heated at 90 and 110 °C .The results showed that the 100 °C led to highest yield; therefore, it was selected as the reaction temperature for all further reactions. Finally, the model reaction was optimized by varying the amounts of catalysts (20 and 30 mol%) at 100 °C under solvent-free conditions. The results show that 25 mol% of the catalyst is sufficient for the best results. To determine the role of the catalyst, the model reaction was performed in the absence of the catalyst at the same condition, which results in very low yield of the product, which indicates the high catalytic activity of {[SO3H–Pyrazine–SO3H]Cl2} in the synthesis. To evaluate the scope and the limitations of this method, we extended our studies to various aldehydes under the optimized conditions. From the results, we could see that all reactions proceeded smoothly to afford the corresponding xanthenediones in high to excellent yields in the short reaction times. Various functional groups present in the aryl aldehydes such as halogen, methoxy, hydroxy and nitro groups were tolerated. Extension of this methodology to heterocyclic aldehyde was also successful. In view of green chemistry, reusability of the catalyst is important. Therefore, some experiments were run under the same optimal conditions mentioned above over the {[SO3H–Pyrazine–SO3H]Cl2}. The results showed that the catalyst could accelerate the reaction three runs without a significant loss in its catalytic activity. The mechanism of the reaction starts with facilitating Knoevenagel condensation due to activating carbonyl group of aldehyde by acidic property of catalyst. In the following, the catalyst again plays a significant role in accelerating the Michael addition and dehydration.

Conclusion: A comparative study on the catalytic activity of the introduced catalyst in this paper with some reported catalysts was carried out using 3a as a model compound. From this study, {[SO3H–Pyrazine–SO3H]Cl2} can be regarded as a more powerful catalyst for the synthesis of xanthenediones in terms of the yield and the reaction time. Multicomponent reactions (MCRs) are defined as one-pot processes that combine at least three reactants to selectively form single complex compounds as well as small heterocycles containing essentially all the atoms of the reactants. Among MCRs, the Biginelli reaction allows for the straight access of multifunctionalized 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones (DHPMs) through one-pot cyclocondensation of an aldehyde, a β-keto ester and urea in the presence of catalytic amount of acid Molecules containing DHPM core and its derivatives are of immense biological importance due to a wide range of pharmaceutical and therapeutic properties such as antiviral , antitumor,antibacterial ,anti-inflammatory , anti-HIV agents mitotic kinesin inhibition , calcium channel modulation , α1a-adrenergic antagonists and A2B adenosine receptor antagonists . In the classical Biginelli conditions, low yields and difficult isolation of the products are the main drawbacks due to strongly acidic conditions. Hence, many catalytic methods including Brönsted and Lewis acid , ionic liquids polymer-supported catalyst and nanoparticles have been introduced to enhance the efficiency of the synthesis of these important heterocycles. After obtaining acceptable results from xanthenediones synthesis catalyzed by {[SO3H–Pyrazine–SO3H]Cl2}, we decided to study its efficiency in the synthesis of DHPMs. In order to obtain the optimized conditions, the model reaction involving cyclocondensation of 4 chlorobenzaldehyde, ethyl acetoacetate and urea was examined. The best result was obtained when the reaction was carried out at 120 °C in the presence of 25 mol% of {[SO3H–Pyrazine–SO3H] Cl 2} under solvent-free conditions. After getting the satisfactory reaction condition in hand, the scope and efficiency of this approach were examined with respect to aldehydes. Fortunately, a variety of functional groups, such as halo, methoxy, hydroxy and nitro, were all well tolerated. In addition, heterocyclic aromatic aldehyde afforded the corresponding product with high yield. A plausible one-pot reaction pathway for the synthesis of DHPMs catalyzed by {[SO3H–Pyrazine–SO3H]Cl2}. Initially, acyl imine intermediate (I) is produced via condensation of aryl aldehyde and urea in the presence of the catalyst as a Brönsted acidic catalyst. Next, ethyl acetoacetate attacks the (I), followed by intramolecular cyclization and dehydration reaction under acidic condition to yield the Biginelli product. Next, the reusability of {[SO3H–Pyrazine–SO3H]Cl2} was examined in the reaction of 4-chlorobenzaldehyde, ethyl acetoacetate and urea under optimized conditions. The catalyst could be reused three times without a significant loss in its catalytic activity. In order to show the efficacy of {[SO3H–Pyrazine–SO 3H]Cl2}, a comparison of the present method and some reported methods is shown in results. As revealed from this table, the catalyst can be considered as a more powerful catalyst for the synthesis of DHPMs in terms of the yield and reaction time.

Conflicts of interest: None
Funding: None

Cite this article as:

Sadati Sorkhi SE, Mahmoodi Hashemi M. Introduction of a Novel Dicationic Brönsted Acidic Ionic liquid Based on Pyrazine and its Application in the Synthesis of Xanthenediones and 3, 4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones Under Solvent-free Conditions. Razi J Med Sci. 2022;29(7):117-124.

*This work is published under CC BY-NC-SA 3.0 licence.

[Downloaded from rjms.iums.ac.ir on 2026-11-20]

مقدمه

مایعات یونی، نمک‌های آلی متشکل از کاتیون‌های آلی و آنیون‌های آلی و/یا غیرآلی هستند که ویژگی‌ها و خواص چشمگیر بسیاری، نظیر بازه‌ی گسترده حالت مایع، فشار بخار ناچیز، روند بازیابی آسان، رسانش یونی بالا، پنجره‌ی الکترو شیمیایی گسترده و قابلیت طراحی و مهندسی ساختار با تغییر مناسب کاتیون و یا آنیون‌ها را به نمایش می‌گذارند (۱). اخیراً بسیاری از محققین بر روی توسعه‌ی شاخه ای جدید از مایعات یونی به نام مایعات یونی دی کاتیونی تمرکز کرده‌اند؛ معمولا این مایعات شامل دو سرگروه کاتیونی هستند که توسط یک جداساز سفت یا منعطف به یکدیگر متصل شده و با دو آنیون مخالف ارتباط دارند (۲). در مقایسه با مایعات یونی تک کاتیونی، چند کاتیونی ها دارای نقطه‌ی ذوب، ویسکوزیته، کشش سطحی و پایداری حرارتی بالاتری بوده، بازه‌ی مایع گسترده تری داشته و از ثبات خواص فیزیکی و شیمیایی بیشتری برخوردار هستند (۳). بنابراین این مایعات بازه‌ی بکارگیری گسترده‌ای دارند؛ از جمله سلول‌های خورشیدی، سلول‌های سوختی، باتری ها، روان ساز ها، محیط های واکنش، فناوری جداسازی، آماده‌سازی مواد، واکنش‌های کاتالیزوری و جدیدترین آن‌ها، بهبود درجه‌ی ایزومری شدن نرمال پنتان و الکترولیت‌ها برای عکس برداری (۴). ساختارهای شامل زانتن به دلیل دارا بودن بازه‌ی گسترده‌ای از فعالیت های بیولوژیکی و دارویی‌نظیر فعالیت‌های ضدباکتریایی، ضد التهابی و ضد ویروسی شناخته شده هستند (۲). همچنین آن‌ها به عنوان یک مخالف جهت مختل کردن عمل زوکسازولامین (۵) و درمان فتودینامیک (۱) عمل می‌کنند. از این ترکیبات هتروسیکلیک در رنگ‌ها و به عنوان مواد فلئورسنت حساس به pH برای نمایش زیست مولکول‌ها استفاده می‌کنند (۳). همچنین به دلیل دارا بودن خواص طیف سنجی ارزشمند، در فناوری لیزری نیز کاربرد دارند (۴). به علاوه، زانتن دیون‌ها به عنوان واحدهای ساختاری در تعداد کثیری از محصولات طبیعی حضور دارند (۵). از این رو طی سالیان اخیر، تلاش های زیادی جهت سنتز زانتن‌دیون ها، طی فرآیند میعانتک ظرفی (one-pot) آلدهیدها با ۵،۵-دی‌متیل-۱،۳-سیکلوهگزان‌دیون در حضور کاتالیزور هایی نظیر مایعات یونی اسیدی برونستد-لوویس (۶)، نانوذرات، تری‌کلروملامین صورت پذیرفته است (۳). به‌دلیل علاقه به طراحی، آماده سازی و استفاده از مایعات نوین یونی برای تبدیلات آلی، در این مقاله، برای اولین بار، سنتز کاتالیز شده‌ی زانتن‌دیون ها و ۴،۳-دی‌هیدروپیریمیدین-۲(H۱)-اون ها تحت شرایط بدون حلال، توسط مایع یونی اسیدی برونستد گزارش داده شده است.

روش کار

ابتدا آماده سازی و تهیه‌ی کاتالیزورها صورت گرفت. بدین گونه که فلاسک ته گرد (۱۰۰ میلی‌لیتر) با محلولی از پیرازین در کلروفرم (۸۰ میلی‌لیتر) پر شد و در حمام یخ خنک شد. سپس همراه با هم زدن شدید، کلروسولفونیک اسید (۵/۳ میلی‌لیتر، ۰/۸ مول) به صورت قطره‌ای و در مدت زمان ۱۰ دقیقه، در دمای صفر درجه‌ی سانتی‌گراد اضافه شد. پس از آن، ترکیب واکنش از حمام یخ خارج و به مدت ۴ ساعت در دمای اتاق هم زده شد. رسوبی سفید رنگ شکل گرفت که فیلتر شد، با کلروفورم شسته شد (۱۵*۳ میلی‌لیتر) و با بازده ۹۴٪ در دمای اتاق خشک شد. سپس برای تعیین ساختمان کاتالیزور تکنیک‌های مختلفی از جمله طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه، آنالیزهای رزونانس مغناطیسی هسته‌ای، طیف سنجی جرمی، ثقل سنجی گرمایی و آنالیزثقل سنجی تفاضلی گرمایی و همچنین تابع اسیدیته‌ی هامت مورد استفاده قرار گرفت.

یافته‌ها

برای دستیابی به شرایط واکنشی مناسب، واکنش ۴-کلروبنزالدهید و ۵،۵-دی‌متیل-۱،۳-سیکلوهگزان‌دی‌اون کاتالیز شده با {[SO$_3$H-pyrazine-SO$_3$H]Cl$_2$}، به عنوان واکنش مرجع انتخاب شد و واکنش تحت مجموعه شرایط مختلفی از حلال، مقدار کاتالیزگر و دما انجام پذیرفت. در ابتدا، واکنش مرجع در حلال‌های مختلف بررسی شد (جدول ۱، داده‌های ۵-۱). بازده واکنش توسط حلال‌ها در حضور کاتالیزگر بهبود نیافت؛ به همین دلیل واکنش مرجع را تحت شرایط بدون حلال ادامه دادیم.

برای ارزیابی هدف و محدودیت‌های این روش، مطالعات به گستره‌ای از آلدهیدها تحت شرایط بهینه

[Downloaded from rjms.iums.ac.ir on 2026-11-20]

جدول ۱- تأثیر شرایط واکنش متفاوت روی سنتز زانتن‌دیون {[SO_3H-pyrazine-SO_3H]Cl_2}-کاتالیز شده

ورودی	حلال	دما (درجه سانتی‌گراد)	کاتالیز (مول ٪)	زمان (دقیقه)	بازده (٪)
۱	CH_2Cl_2	ریفلاکس	۲۵	۳۰۰	۴۱
۲	EtOAc	ریفلاکس	۲۵	۳۰۰	۴۲
۳	Acetone	ریفلاکس	۲۵	۳۰۰	۴۸
۴	EtOH	ریفلاکس	۲۵	۳۰۰	۶۴
۵	H_2O	ریفلاکس	۲۵	۳۰۰	۵۲
۶	حلال آزاد	۱۰۰	۲۵	۱۵	۹۳
۷	حلال آزاد	۹۰	۲۵	۲۵	۸۸
۸	حلال آزاد	۱۱۰	۲۵	۱۰	۷۸
۹	حلال آزاد	۱۰۰	۲۵	۲۵	۹۰
۱۰	حلال آزاد	۱۰۰	۳۰	۱۵	۹۱
۱۱	حلال آزاد	۱۰۰	-	۱۵	خیلی کم

جدول ۲- سنتز زانتن‌دیون {[SO_3H-pyrazine-SO_3H]Cl_2}-کاتالیز شده

ورودی	آلدئید	محصول	زمان (دقیقه)	بازده (٪)
۱	۴- کلروبنزلدئید	3a	۱۵	۹۳
۲	بنزلدئید	3b	۳۵	۹۳
۳	۴- بروموبنزلدئید	3c	۳۵	۹۵
۴	۳-نیتروبنزلدئید	3d	۱۵	۹۵
۵	۳-بروموبنزلدئید	3e	۳۳	۸۱
۶	۳-هیدوکسی بنزآلدئید	3f	۳۰	۸۰
۷	۲-متوکسی بنزآلدئید	3g	۲۵	۹۶
۸	ترفتالدئید	3h	۳۵	۹۷
۹	۴-هیدروکسی۳- متوکسی بنزآلدئید	3i	۲۰	۹۱
۱۰	۴-هیدوکسی بنزآلدئید	3j	۴۵	۸۷
۱۱	۴-فلوروبنزلدئید	3k	۴۰	۹۰
۱۲	۲-بروموبنزلدئید	3l	۲۵	۸۴
۱۳	۲-تیوفن کاربالدئید	3m	۴۵	۷۷

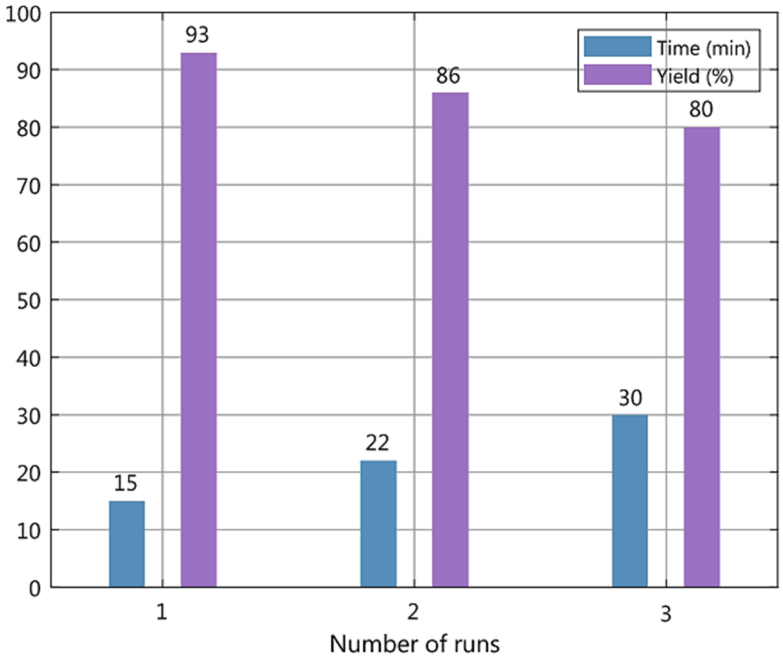
شده، گسترش داده شد. این نتایج در جدول ۲ نمایش داده شده است.

از نقطه نظر شیمی سبز، قابلیت استفاده‌ی مجدد از کاتالیزگر حائز اهمیت است. بنابراین، برخی از آزمایشات تحت همان شرایط بهینه‌ی ذکر شده در فوق، روی {[SO3H-pyrazine-SO3H]Cl2}انجام داده شد (شکل ۱).

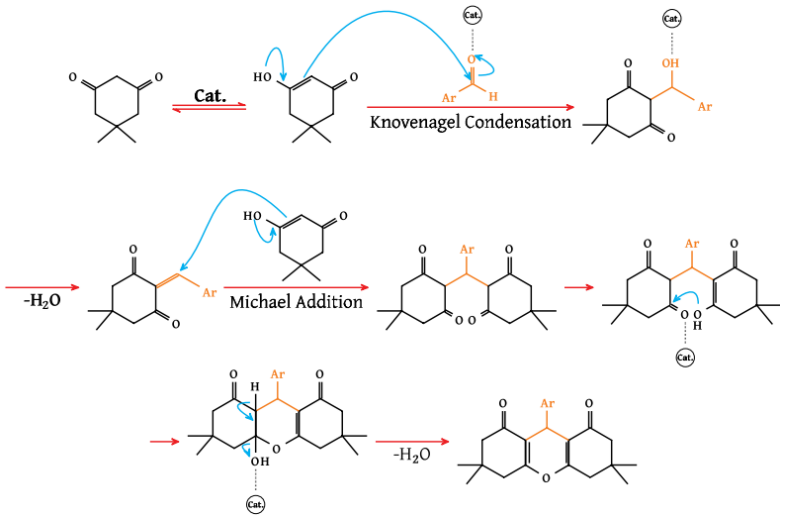
در شکل ۲ مکانیسم پیشنهادی برای تشکیل زانتن‌دیون‌ها در حضور کاتالیزگر نشان داده شده است و مطالعه‌ای مقایسه‌ای بر روی فعالیت کاتالیزوری کاتالیزگر معرفی شده در این مقاله با برخی از کاتالیزگرهای گزارش شده، با استفاده از 3a به عنوان ترکیب مرجع، صورت پذیرفت.

پس از دستیابی به نتایج قابل قبول از سنتز زانتن‌دی‌اون کاتالیز شده با {[SO_3H-pyrazine-SO_3H]Cl_2}، بر آن شدیم که بازدهی در سنتز مایع یونی دی کاتیونی را مورد مطالعه قرار دهیم (شکل ۳). به جهت حصول شرایط بهینه، واکنش مرجع که شامل تراکم حلقه‌ای ۴-کلروبنزالدهید، اتیل استو استات و اوره بود، مورد مطالعه قرار گرفت. پس از اینکه شرایط مطلوب برقرار شد، گستره و بازدهی این روش، نسبت به آلدهیدهای مختلف، مورد مطالعه قرار گرفت. روش تک ظرفی با مکانیسم واکنش احتمالی برای سنتز مایعات یونی دی کاتیونی کاتالیز شده با {[SO_3H-pyrazine-

[Downloaded from rjms.iums.ac.ir on 2026-11-20]



شکل ۱- قابلیت استفاده‌ی مجدد از {$[SO_3H\text{-pyrazine-}SO_3H]Cl_2$} در واکنش ۴-کلروبنزالدهید و ۵،۵-دی‌متیل-۱،۳-سیکلوهگزان‌دیون تحت شرایط بهینه شده.



شکل ۲- مکانیسم پیشنهادی برای تشکیل زانتن‌دیون‌ها در حضور کاتالیزگر

{$SO_3H]Cl_2$در شکل ۳ نمایش داده شده است. در ابتدا، حد واسط آسیل ایمین (I) از طریق تراکم آریل آلدهید و اوره، درحضور کاتالیزگر اسیدی برونستد، شکل گرفت. سپس، اتیل استوستات به (I) حمله کرده و به دنبال آن حلقه‌زایی درون مولکولی و دهیدراسیون در شرایط اسیدی، جهت تولید محصول بیگینلی، صورت گرفت. پس از آن، قابلیت استفاده‌ی مجدد از {$[SO_3H\text{-pyrazine-}SO_3H]Cl_2$}در واکنش ۴-کلروبنزالدهید، اتیل استوستات و اوره تحت شرایط بهینه سازی شده، مورد مطالعه قرار گرفت.

بحث

در این تحقیق، برای دستیابی به شرایط واکنشی مناسب، واکنش ۴-کلروبنزالدهید و ۵،۵-دی‌متیل-۱،۳-سیکلوهگزان‌دی‌اون کاتالیز شده با {[SO3H-pyrazine-SO3H]Cl2}، به عنوان واکنش مرجع انتخاب شد و

[Downloaded from rjms.iums.ac.ir on 2026-11-20]

واکنش تحت مجموعه شـــرایط مختلفی از حلال، مقدار کاتالیزگر و دما انجام پذیرفت. آماده ســـازی، تعیین ویژگی و کـاربرد کـاتـالیزوری {SO3H-pyrazine-SO3H]Cl2} در ســـنتز زانتن‌دی‌اون ها و مایعات یونی دی کاتیونی تحت شرایط بدون حضور حلال شرح داده شـــد. نتیج بررســـی بازدهی بیانگر فعالیت کاتالیزوری بـالای {[SO3H-pyrazine-SO3H]Cl2} در ســـنتز می‌باشـــد. از طرفی بســـط این روش به آلدهید های هترو سیکلی نیز موثربود. از طرفی می‌توان تا سه مرتبه از کاتالیزگر ا ستفاده کرد، بدون آنکه تغییری در فعالیت کا تالیزوری بوجود آ ید. نتایج تاثیر شـــرایط واکنش متفـاوت روی ســـنتز زانتن‌دیون {[SO_3H-pyrazine-SO_3H]Cl_2}-کاتالیز شـــده حاکی از آن اســـت که بازده واکنش تحت شرایط بدون حلال در مقایسه با شرایط حضور حلال، بیشتر بوده و زمان انجام واکنش نیز کمتر اســـت. جهت بهینه ســـازی دمای واکنش، دمای واکنش مرجع در ۹۰ و ۱۱۰ درجه‌ی سانتی‌گراد قرار داده شده ا ست (۷). نتایج نمایش داده شده در جدول ۱ حاکی از آنند که در دمای ۱۰۰ درجه‌ی ســـانتی‌گراد بیشـــترین بازدهی حاصـــل می‌شـــود؛ بنابراین، این دما برای تمامی واکنش های بعدی اتخاذ شده ا ست. در نهایت، واکنش مرجع با حضـــور مقادیر گســـترده‌ای از کاتالیزگرها در دمای ۱۰۰ درجه‌ی ســـانتی‌گراد و تحت شـــرایط بدون حلال، بهینه ســـازی شـــد (۸). نتایج نشـــانگر این امر هســـتند که مقدار ۲۵ درصـــد مولی از کاتالیزگر برای ح صول بهترین نتیجه منا سب ا ست. برای تعیین نقش کاتالیزگر، واکنش مرجع درشـــرایط یکســـان، اما بدون حضـــور کاتالیزگر نیز انجام داده شـــد (۹) که موجب بازدهی بسیار پایین محصول شد. این امر بیانگر فعالیت کاتالیزوری بالای {[SO3H-pyrazine-SO3H]Cl2} در سنتز می‌باشد. با مشاهده‌ی نتایج گستره‌ای از آلدهیدها تحت شـــرایط بهینه، تمامی واکنش ها به آرامی و به صـــورتی یکنواخت پیش رفته‌اند تا زانتن‌دیون مربوطه را در زمانی کوتاه و بازدهی عالی بدســـت دهند. گروه‌های عاملی مختلفی در آریل آلدهیدها وجود داشـــتند، از جملـه: هـالوژن‌هـا، متوکســـی، گروه‌هـای نیترو و هیدروکسی. بسط این روش به آلدهیدهای هتروسیکلی نیز موفقیت‌آمیز بود. نتایج قابلیت اســـتفاده‌ی مجدد از {[SO3H-pyrazine-SO3H]Cl2} در واکـــنـــش ۴-کلروبنزالدهید و ۵،۵-دی‌متیل-۱،۳-ســـیکلوهگزان‌دیون تحت شرایط بهینه شده. نشانگر این بودند که کاتالیزگر می‌تواند ســـرعت انجام واکنش را، بدون از دســـت دادن خاصـــیت کاتالیزوری، تا ســـه مرتبه افزایش دهد (۴). مکانیســـم واکنش به دلیل فعال شـــدن گروه کربونیل آلدهید توســـط خاصـــیت اســـیدی کاتالیزگر، با چگالش نوواژل شـــروع می‌شـــود. در ادامه، کاتالیزگر نقش حائز اهمیتی را در تســـریع واکنش افزایشـــی مـایکـل و دهیدراســـیون ایفا می‌کند (۵). با توجه به این مطالعه، می‌توان این نتیجه را گرفت که {SO3H-pyrazine-SO3H]Cl2}، از لحاظ میزان بازدهی و مدت زمان واکنش، کاتالیزگر قدرتمند تری برای سنتز زانتن‌دیون‌ها اســـت. بر اســـاس نتایج مربوط به ســـنتز مایع یونی دی کـاتیونی کـاتـالیز شـــده بـا {SO3H-pyrazine-SO3H]Cl2}، بهترین نتیجه هنگامی که واکنش در دمای ۱۲۰ درجه‌ی ســـانتی‌گراد و در حضـــور {SO3H-pyrazine-SO3H]Cl2} ۲۵درصد مولی و شرایط بدون حضور حلال انجام گرفت، بدست آمد. سپس با بررسی گســـتره و بازدهی این روش نســـبت به آلدهید های مختلف، خوشبختانه گستره‌ای وسیع از گروه‌های عاملی مانند هالوژن‌ها، متوکسی، هیدروکسی و نیترو به خوبی صـــورت پذیرفتند (۶). به علاوه، آلدهید آروماتیک هتروسیکلی، سبب بازدهی بالای محصول مورد نظر شد. نتایج مربوط به قابلیت اســـتفاده‌ی مجدد از {SO3H-pyrazine-SO3H]Cl2}در واکنش ۴-کلروبنزالـدهیـد، اتیل استوا ستات و اوره تحت شرایط بهینه سازی شده نشان دادند که می‌توان تا سه مرتبه از کاتالیزگر استفاده کرد، بدون آنکه تغییری در فعالیت کاتالیزوری بوجود آیـد. نتـایج بررســـی بـازدهی {SO3H-pyrazine-SO3H]Cl2}، نشـــان دادند که می‌توان از این کاتالیزگر به عنوان کاتالیزوری قدرتمند برای ســـنتز مایعات یونی دی کاتیونی با بازدهی مناســـب و مدت زمان کوتاه یاد کرد.

[Downloaded from rjms.iums.ac.ir on 2026-11-20]

نتیجه‌گیری

در نهایت به طور کلی سهولت در امر آماده‌سازی و کنترل کاتالیزگر، عمومیت، بازده بالا، مدن زمان کوتاه واکنش، قابلیت استفاده‌ی مجدد از کاتالیزگر و عدم حضور حلال‌های آلی از جمله موارد قابل توجه توسعه‌ی این روند می‌با شند. مشخص شد که مایع بد ست آمده، کاتالی ست مؤثر با قابلیت ا ستفاده‌ی مجدد جهت سنتز زانتن‌دیون ها و ۴،۳-دی هیدروپریمیدین-۲(H۱)-اون‌ها در شرایط بدون حلال می‌باشد. امتیازات فرآیند تو سعه داده شده شامل نوآوری در زمینه‌ی مایع یونی، تهیه آسان مایع یونی، قابلیت استفاده‌ی مجدد از کاتالیست، بازدهی بالا، زمان واکنش کوتاه و عدم حضور حلال‌های آلی سمی است.

References

1. Correia DM, Fernandes LC, Fernandes MM, Hermenegildo B, Meira RM, Ribeiro C, et al. Ionic Liquid-Based Materials for Biomedical Applications. Nanomaterials (Basel). 2021;11(9):2401.
2. Friess K, Izák P, Kárászová M, Pasichnyk M, Lanč M, Nikolaeva D, et al. A Review on Ionic Liquid Gas Separation Membranes. Membranes (Basel). 2021;11(2):97.
3. Silva W, Zanatta M, Ferreira AS, Corvo MC, Cabrita EJ. Revisiting Ionic Liquid Structure-Property Relationship: A Critical Analysis. Int J Mol Sci. 2020;21(20):7745.
4. El Seoud OA, Keppeler N, Malek NI, Galgano PD. Ionic Liquid-Based Surfactants: Recent Advances in Their Syntheses, Solution Properties, and Applications. Polymers (Basel). 2021;13(7):1100.
5. Yu L, Chen GZ. Ionic Liquid-Based Electrolytes for Supercapacitor and Supercapattery. Front Chem. 2019;7:272.
6. Kim E, Han J, Ryu S, Choi Y, Yoo J. Ionic Liquid Electrolytes for Electrochemical Energy Storage Devices. Materials (Basel). 2021;14(14):4000.
7. Dutta R, Kundu S, Sarkar N. Ionic liquid-induced aggregate formation and their applications. Biophys Rev. 2018;10(3):861-871.
8. Abdelhamid HN. Ionic Liquid-Assisted Laser Desorption/Ionization-Mass Spectrometry: Matrices, Microextraction, and Separation. Methods Protoc. 2018;1(2):23.
9. Yang D, Zhu Q, Han B. Electroreduction of CO_2 in Ionic Liquid-Based Electrolytes. Innovation (Camb). 2020;1(1):100016.

[Downloaded from rjms.iums.ac.ir on 2026-11-20]